

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
B05D 7/14

(11) 공개번호
(43) 공개일자

특1999-007365
1999년01월25일

(21) 출원번호	특1998-024303
(22) 출원일자	1998년06월26일
(30) 우선권 주장	60/050,821 1997년06월26일 미국(US) 9/036,776 1998년03월09일 미국(US)
(71) 출원인	제네랄 일렉트릭 캄파니, 스나이더 버나드 미국 미국 뉴욕주 12345 웨백터디 리버 로드 1
(72) 발명자	양 베리 리-민 미국 미국 뉴욕주 12065 클리프턴 파크 알콘 로드 3 가스워드 스티븐 마크 미국 미국 뉴욕주 12302 스코티아 엘름우드 드라이브 107
(74) 대리인	김창세 장성구
(77) 심사청구	없음
(54) 출원명	고속 아크 플라즈마 증착에 의한 보호 코팅 방법

요약

본 발명은 아크 플라즈마 증착에 의해 접착성 산화 금속계 보호 코팅층을 유리, 금속 및 플라스틱 기재에 증착시키는 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 여러 기재 예를 들면 유리, 금속 및 플라스틱에 대한 보호 코팅층 또는 막의 증착에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 시이트, 막 및 성형 제품과 같은 플라스틱 표면 상의 접착성 보호 코팅층에 관한 것이다. 내마멸성이고 플라스틱 기재에 복사 손상을 보호하는 코팅층은 본원에 개시된 본 발명에 의해 제공된다. 보호 코팅층이라는 용어는 마멸 및 UV 분해에 대한 보호를 제공하고 IR 복사를 반사하는 증착 물질의 하나 이상의 층을 의미한다.

박막의 기술적인 중요성은 다양한 증착 방법의 개발을 이루게했다.

화학적 증착(CVD)은 막의 바람직한 성분을 포함한 기체 시약의 열 활성화 및 표면 반응에 의해 기재 표면 상에 고체 막을 생성한다. 반응물을 열분해하는데 필요한 에너지는 기재의 가열에 의해 공급된다. 바람직한 반응 속도를 위해 기재는 약 500°F 내지 2000°F 범위의 비교적 높은 온도로 가열된다. 이들 온도로 인해 열 민감성 기재 물질에는 이 방법을 사용할수 없다.

플라즈마 증강된 화학적 증착(PECVD)은 증착 챔버에서 플라즈마를 형성하는 기체 중에서의 전기 방전에 의해 반응물에 에너지를 공급한다. 일반적으로 기재는 플라즈마에 침지된다.

폴리카보네이트는 종종 이의 높은 충격 강도, 낮은 밀도, 광 투명도 및 우수한 가공성때문에 광택 및 광학적인 용도를 위해 선택되는 가공 물질이다. 그러나, 폴리카보네이트 물질은 부드럽고, 유리류의 내마멸성이 없고 약 300°F 이상의 온도에 민감하다. 종래의 연구는 플라즈마-증강된 화학적 증착(PECVD)에 의한 산화 규소 코팅층이 폴리카보네이트의 내마멸성을 개선시킬수 있고 광택을 내는 용도에 사용할수 있게 한다는 것을 나타낸다. 그러나, 전구체로서 실란 및 아산화 질소를 사용하는 종래의 PECVD 기법은 느리고 따라서 비경제적이고 분당 단지 약 0.05 마이크로미터의 전형적인 증착 속도를 갖는다. 유기규소 전구체가 최근에 플라즈마-발생에 의한 내마멸성 중합체 코팅층을 위해 PECVD에 사용되었으나 증착 속도가 상당히 개선되지는 않았다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

내후성이고 내마멸성이면서 기재에 대한 복사 손상을 보호하는 보호 코팅층의 경제적인 증착 방법이 요구된다.

발명의 구성 및 작용

폴리카보네이트(PC)에 대한 투명한 내후성 보호 코팅층을 제조하는 플라즈마 아크 방법이 개발되어왔다. 코팅층은 소량의 탄소 및 수소를 함유한 본질적으로 화학양론적인 이산화 규소 또는 산화 규소계일수 있다. 본원에 사용된 용어 산화 규소계는 규소 산화물 및 소량의 탄소 및 수소, 물질을 형성하기위해 사용된 유기규소 화합물로부터의 유기 잔류물을 포함하는 물질을 의미한다. 코팅층은 폴리카보네이트 제품에 유리류의 내마멸성을 제공한다. 코팅층을 아크 플라즈마 토치에 의해 발생된 아르곤 플라즈마내로 주입된 산소 및 헥사메틸디실록산(HMDSO)과 같은 유기규소 화합물을 이용하여 감압하에서 분당 약 20 마이크로미터 이하의 속도에서 증착시켰다. 본 발명의 실험에서, 활성종이 장치의 증착 또는 코팅 챔버내로 및 상기 챔버를 통해 이동하는동안 플라즈마에 의해 발생된 활성 종의 통로에 코팅시킬 표면을 위치시켰다.

폴리카보네이트 기재 표면은 내마멸성 코팅층 물질의 증착전에 하도재 계면층으로 예비처리될 수 있다. 본원에 사용된 용어 기재는 코팅층을 형성하거나 또는 일련의 코팅층 중의 하나인 물질의 기부 또는 지지체로서 작용하는 시이트 또는 막과 같은 구조를 일컫는다. 일반적으로, 기재는 박막일 수 있지만 코팅층 두께에 비해 상대적으로 두껍다.

본 발명은 폴리카보네이트와 같은 프라스틱에 산화 규소계 내후성, 내마멸성 및 복사-안정성 보호 코팅층을 고속 증착시키기 위한 방법을 포함한다. 용어 고속 증착은 분당 약 5 마이크론 이상의 속도로 증착되는 코팅층을 일컫는다. 코팅층은 광학적으로 투명하고 내마멸성이어야 하고 적외선 또는 자외선 보호 및 접착성의 개선과 같은 다른 기능적인 요구를 만족할 수 있다. 코팅 공정은 코팅층 또는 코팅층들을 증착시키는 폴라스틱 기재 또는 중간 작용층, 예를 들면 자외선 복사 흡수층의 열 손상 억제 이하의 온도, 일반적으로 유리 전이 온도에서 작동되어야 한다. 폴리카보네이트 기재의 경우 유리 전이 온도보다 적어도 20℃ 낮은 온도, 예를 들면 약 135℃의 온도에서 기재와 함께 조작되는 것이 바람직하다.

아크 플라즈마 토치에 의해 발생된 아르곤의 팽창된 열 플라즈마를 사용하고 플라즈마가 토치를 빠져나감에 따라 유기규소 전구체 및 산소를 주입하여 표적 표면 상에 감압하에서 산화 규소계 코팅층을 증착시키는, 폴라스틱에 내마멸성 코팅층을 코팅하는 플라즈마 증착 방법이 개발되어 왔다. 폴리카보네이트 막(10 밀의 두께) 및 약 4 내지 8 마이크론의 실리콘 경질 코팅층으로 예비코팅된 시이트(0.125의 두께)를 기재를 직접 냉각시키지 않고 본 발명의 플라즈마 증착 방법을 사용하여 산화 규소계로 코팅했다. 미세균열이 없는 광학적으로 투명한 코팅층을 기재에 열 손상없이 제조했다. 산화 규소 코팅층은 테이버(Teaber) 마멸 시험에 의해 증명된 것과 같이 합성물의 내마멸성을 크게 개선시켰다. 용어 합성물은 기재의 산화 규소계 내마멸성 코팅층 및 존재할 수 있는 임의의 다른 기능성 코팅층을 갖는 기재를 일컫는다.

4 mm 실린더형 구멍을 갖는 수-냉각된 아크를 사용하여 본원에 기술된 코팅층을 증착시켰다. 아크 발생기는 하나 이상의 전기적으로 분리된 금속판에 의해 토름 텅스텐의 3개의 바늘 음극으로부터 분리된 구리 양극으로 구성된다. 아르곤이 유동하면서, 직류 전압을 전극에 가하여 플라즈마를 발생시킨다. 플라즈마는 발산 또는 중형 노즐-주입기를 통해 진공 펌프에 의해 감압으로 유지되는 증착 챔버내로 팽창한다. 스텔레스 강 노즐-주입기는 반응성 기체를 아르곤 플라즈마 스트림내로 주입하기 위한 둘 이상의 샤워어-고리 기체 분배기를 갖는다. 노즐-주입기를 HMDSO와 같은 반응성 기체 유기규소의 응축을 피하기 위해 충분한 온도, 예를 들면 약 200℃로 가열한다. 기재를 양극으로부터 약 15 내지 70 cm의 작업 거리에서 금속단에 의해 제트축에 탑재한다. 수축 셔터를 탑재 단계와 노즐사이에서 삽입시켜 기재의 플라즈마에의 노출을 조절할 수 있다. 폴리카보네이트 및 규소 경질코팅된 폴리카보네이트 기재를 이소프로필 알콜로 세척하고 약 80℃에서 진공 건조시켜 휘발성 오염물을 제거함으로써 증착 코팅을 위해 제조할 수 있다.

플라즈마 토치의 구멍 또는 중심 통로는 실린더형일 필요는 없다. 구멍이 토치의 배출 단부에 접근하면서 넓어지기때문에 구멍은 원추형일 수 있다.

전형적인 증착 과정에서, 아르곤 플라즈마를 플라즈마 원과 기재사이에 삽입된 수동 또는 자동 조절된 차단물 또는 셔터로 생성시킨다. 이어서 산소를 플라즈마내로 도입하여 산소/아르곤 플라즈마를 제조한다. 셔터를 수축시키고 HMDSO와 같은 유기규소 시약을 약 3 내지 30초 범위의 기간동안 산화 규소 증착을 위해 플라즈마내로 도입하기전에 기재를 짧은 시간, 약 30초 이하동안 산소/아르곤 플라즈마에 노출시킨다. 하기 표 1은 여러 증착 조건에 대한 증착 속도를 나타낸다. 일반적으로, 아르곤 유동을 낮추고, 양극으로부터 측정된 작업 거리를 증가시키고 아크 전력을 낮춤으로써 기재의 열 부하를 감소시킬 수 있다. 조건 G70은 열 손상 없이 규소 경질코팅 표면층을 갖는 폴리카보네이트의 0.125 두께의 시이트를 60초동안 노출시킬 수 있게 한다. 조건 G71은 열 손상 없이 10 mm 두께의 폴리카보네이트 막을 15초동안 노출시킬 수 있게 한다.

[표 1]
예시적인 코팅 조건 및 증착 속도

	단위	G71	G70	G66	G67	G64	G59
기재		PC 막	MR5*	유리	유리	유리	유리
아르곤 유동 속도	ℓ/분	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0	6.0
산소 유동 속도	ℓ/분	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
HMDSO 유동 속도	ℓ/분	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
작업 거리	cm	38	38	38	38	38	33
챔버 압력	torr	0.24	0.28	0.33	0.41	0.55	0.59
아크 전력	Kwatt	4.19	4.38	4.53	4.71	5.00	4.95
침전 속도	u/분	5	8	8	8	14	16

*실리콘 경질코팅을 갖는 폴리카보네이트

표 2는 본원에 개시된 증착된 산화 규소계 코팅층을 갖고 갖지않는 2개의 폴리카보네이트 샘플(0.125의 두께)과 비코팅된 유리판의 내마멸성을 비교한다. 샘플을 텔레다인(Teledyne) 테이버 5150 마멸기(각각 500 g의 2개의 CS10F 바퀴)를 높은 회전수로 마멸하기전과 후에 퍼시픽 사이언티픽(Pacific Scientific) XL-835 비색계를 사용하여 헤이즈를 측정했다. 1.3 μm의 산화 규소 코팅층을 갖는 샘플의 본질적으로 유리류의 내마멸성을 주의한다. 사용전에 비색계를 개방 통로(고체 샘플 없음)를 이용하여 영점 조절하였다. 0 사이클(테이버 마멸전)에서 음의 판독은 측정 과정의 조작이다.

[표 2]
PECVD 산화 규소 표면 코팅층을 갖고 갖지않는 폴리카보네이트의 내마멸성

	% 헤이즈				
샘플	0 사이클	100 사이클	300 사이클	600 사이클	1000 사이클
실리콘 경질코팅을 갖는 PC	-0.6	2.3	5.7	12.1	16.2

1.3 μ 의 산화 규소 플라즈마 코팅을 갖는 PC 유리	-0.3	0.8	1.3	1.4	1.9
	-0.7	0.5	1.1	1.7	1.7

폴리카보네이트와 같은 플라스틱 수지 기재에 연속-등급화되거나 또는 개별-등급화된 투명 코팅층의 고속 증착을 본 발명의 벽-안정화된 플라즈마 아크 시스템을 사용하여 이루었다. 코팅층을 산소 및 시약으로서 유기규소 화합물로 감압하에서 분당 약 8마이크론의 속도로 증착시켰다. 산소, 유기규소 시약 또는 둘 모두의 주입 속도를 변화시킴으로써 등급화시켰다. 이들 등급화된 코팅층은 실질적으로 계면 물질인 조성물로부터 실질적으로 내마멸성 물질인 조성물의 점진적인 전이를 특징으로 한다. 계면 물질은 기재 표면과 내마멸성 물질 사이에 위치한 것이다. 일반적으로 계면 물질은 기재 및 내마멸성 물질 둘 모두와 양립할 수 있게하고 접착되게하는 화학적 및 물리적인 성질을 갖는다. 코팅층은 코팅된 폴리카보네이트 합성물의 내마멸성을 크게 개선시킨다.

연속 등급화된 코팅층을 코팅 공정을 통해 연속적으로 주입 속도를 변화시킴으로써 증착시켰다. 개별 등급화된 코팅층을 단계 방식으로 유동 속도를 변화시킴으로써 제조했다. 아크 플라즈마를 시약 주입 속도의 이러한 변화를 이용하여 부드럽게 작동할 수 있고 코팅층의 상면에서 등급화층 및 내마멸성 층 모두를 통합 공정에서 제조할 수 있었다는 것을 증명했다. 분당 약 8마이크론의 증착 속도가 전형적이었다. 우수한 내마멸성을 폴리카보네이트 상의 적합한 등급화층에 3 μ m 두께의 내마멸성 층으로 이루었다.

적합한 규소-함유 시약은 실란, 디실란 또는 유기규소 화합물, 예를 들면 테트라메틸디실록산(TMDSO), 헥사메틸디실록산(HMDSO), 테트라에틸 오르토실리케이트, 헥사메틸디실란, 옥타메틸사이클로테트라실록산(D4) 및 테트라메틸사이클로테트라실록산을 포함한다. 산화제는 산소 또는 아산화 질소일 수 있다.

전형적인 증착 과정에서, 아르곤 플라즈마를 기재와 노즐-주입기 사이에 삽입된 셔터로 이루었다. 이어서 산소를 노즐-주입기에 도입하여 산소/아르곤 플라즈마를 제조했다. 셔터를 수축시켰고 규소-함유 시약을 산소 주입점의 하부로 도입하여 약 3 내지 60초 범위의 기간 동안 증착을 시작하기 전에 기재를 짧은 시간 동안 산소/아르곤 플라즈마에 노출시켰다. HMDSO 및 산소 모두의 주입 속도를 증착하는 동안 변화시켜 코팅층 성질을 변화시킬 수 있었다. 전형적으로, 낮은 산소/HMDSO 비를 코팅층의 등급화 부분에 사용했고 높은 산소/HMDSO 비를 내마멸성 상부 또는 최외층에 사용했다.

표 3에서, 등급화되고 되지 않는 코팅된 폴리카보네이트 샘플(0.125의 두께)의 내마멸성을 비교한다. 샘플을 텔레다인 데이버 5150 마멸기(각각 500 g의 2개의 CS10F 바퀴)로 지시된 회전수로 마멸하기 전과 후에 퍼시픽 사이언티픽 XL-835 비색계를 사용하여 헤이즈를 측정했다.

[표 3]

데이버 내마멸성 측정에서 폴리카보네이트 상의 코팅층 및 이들의 성능

번호	등급화	유동 속도(l/분) Ar/O ₂ /HMDSO	코팅 두께(μ)		초기 헤이즈 (%)		사이클 후 % Δ 헤이즈	
			등급화된	마멸	600 사이클	1,000 사이클		
G96	없음	2/0.62/0.12	0	2	0.7		49	-
G115	개별	2/0.16-0.62/0.12	2	3	1.7		0	1.6

본 발명은 플라즈마 아크 증착에 의해 고속에서 투명한 산화 규소계 코팅층을 제조하는 방법을 제공한다. 규소원으로서 실란 또는 유기규소 화합물 및 산화제로서 산소 또는 아산화 질소를 사용하여 증명한다. 분당 약 30 마이크론 이하의 증착 속도를 이루었다.

본 발명의 이 양태는 산화 규소의 고속 증착 방법이다. 종래의 연구는 산화 규소 코팅층이 플라즈마-증강된 화학적 증기 증착(PECVD)에 의해 제조될 수 있다는 것을 나타냈다. 이렇게 제조된 코팅층은 음식 및 의약품 포장에 유용한 우수한 기체-차단 성질, 폴리카보네이트 및 다른 플라스틱에 대한 추가된 내마멸성, 집적 회로에서의 절연체에 적합한 유전성, 및 내부식 용도에 대한 보호 기능을 나타냈다. 그러나, 종래 기술의 PECVD 공정은 분당 약 0.05마이크론의 전형적인 증착 속도로 느리다. 코팅 경제성을 개선시키는 보호 코팅층의 고속 증착 방법을 발전시키는 것이 매우 중요하다.

고속으로 산화 규소 코팅층을 제조하는 방법은 본원에 기술된 것과 같이 벽-안정화된 플라즈마 아크를 사용함으로써 발전되었고, 이는 진공 챔버에서 아르곤 플라즈마 제트를 발생시키는 단계, 규소-함유 전구체 및 산화제를 플라즈마 제트 내로 주입하는 단계, 및 제트 또는 제트의 잔류물 및 이의 반응성 종들을 감압 환경에 놓인 기재에 충돌시키는 단계를 포함한다. 반응물 기체를 플라즈마 발생기 너머 점에서, 즉 제트가 발생기를 빠져나간 후 플라즈마 내로 주입했다.

전형적인 증착 과정에서, 아르곤 플라즈마를 기재와 노즐-주입기 사이에 삽입된 셔터로 이루었다. 이어서 산소 또는 아산화 질소를 노즐-주입기에 도입하여 산소/아르곤 플라즈마를 제조했다. 셔터를 수축시켰고 규소-시약을 산소로부터 하부로 도입하여 산화 규소 증착을 시작하기 전에 기재를 짧은 시간(1 내지 30초) 동안 산소/아르곤 플라즈마에 노출시켰다. 표 4는 코팅 조건 및 상응하는 증착 속도를 나타낸다. 탄소 및 수소가 또한 몇몇 샘플에 소량으로 존재하지만, 코팅층의 주성분은 규소 및 산소이다.

[표 4]

코팅 조건 및 증착 속도

	단위	G39	G59	G241	G253
아르곤 유동 속도	l/분	3.0	6.0	1.0	1.0
산화제		N ₂ O	O ₂	O ₂	O ₂
규소 시약		2%SiH ₄ /Ar	HMDSO	TMDSO	D4
작업 거리	cm	38	33	25.5	25.5
챔버 압력	torr	0.33	0.59	0.15	0.16
아크 볼트	V	82.5	42.5	41.5	41.5

아크 전류	A	61.5	60.0	60.5	61.0
침전 속도	$\mu\text{m}/\text{분}$	1	16	12	24

본 발명의 고속 증착 시스템은 플라스틱을 포함한, 고온 및 저온 둘 모두의 기재에 박막 코팅층을 증착시키기위해 고안되었다. 상기 시스템은 플라즈마 발생용 아크 토치, 플라즈마 기체 및 반응물 기체 주입 수단, 주입용 노즐-주입기, 화학 시약의 활성화 및 반응, 기재단 및 진공 챔버에 감압을 제공하는 펌프부로 구성된다.

상기 방법은 여러 실란 또는 실록산 및 산소 또는 아산화 질소로부터 산화 규소의 내마멸성 코팅층을 증착시키는데 사용된다. 티타니아 코팅층은 티탄 이소프로폭사이드 및 산소로부터 증착될 수 있다. 산화 아연은 디에틸 또는 디메틸 아연으로부터 산소를 이용하여 증착될 수 있다. 다이아몬드-같은 탄소 코팅층은 여러 탄화수소로부터 증착될 수 있다. 기재 물질은 금속, 유리, 금속화된 유리 및 플라스틱을 포함했다.

여러 코팅층을 아크 플라즈마 증착 시스템을 사용하여 증착시켰다. 이들은 여러 실록산 및 산소로부터의 내마멸성 코팅층, 실란 및 아산화 질소로부터의 실리카 코팅층, 티탄 이소프로폭사이드 및 산소로부터의 티타니아 코팅층, 및 여러 탄화수소로부터의 다이아몬드-같은 탄소 코팅층을 포함한다. 기재 물질은 실리콘 경질코팅층을 갖거나 또는 갖지않는 금속, 유리, 금속화된 유리 및 폴리카보네이트와 같은 플라스틱을 포함한다. 중심에서 30 μm /분의 증착 속도로 30 cm x 30 cm 면적의 투명하고 내마멸성 코팅층을 나타냈다. 코팅층은 폴리카보네이트의 내마멸성을 크게 개선시킨다.

실린더형 또는 발산 아크 채널을 갖는 수-냉각된 순차 아크를 사용했다. 아크 발생기는 1 내지 8개의 전기적으로 분리된 구리 디스크에 의해 토름 텅스텐의 3개의 바늘 음극으로부터 분리된 구리 양극으로 구성되었다. 아르곤이 유동하면서, 직류 전압을 전극에 사용하여 플라즈마를 발생시켰다. 플라즈마는 원추형 노즐-주입기를 통해 감압으로 유지된 챔버내로 팽창하여, 플라즈마 제트를 형성했다. 노즐-주입기는 기체/증기를 아르곤 플라즈마 제트내로 주입하기위한 각각 공평하게 분포된 8 내지 32개의 구멍을 갖는 여러 개의 샤워어-고리 기체 분사기 또는 슬릿-고리 주입기를 가졌다. 산소 주입기는 실록산 주입기의 상부였다. 노즐-주입기를 약 200℃로 가열하여 HMDSO 및 티탄 이소프로폭사이드와 같은 높은 끓는점을 갖는 시약의 응축을 피했다. 폴리카보네이트 기재를 양극으로부터 약 15 내지 70 cm의 작업 거리에서 온도-조절된 구리단에 의해 제트속에 지지시켰다. 수축 셔터를 사용하여 기재의 플라즈마에의 노출을 조절했다. 폴리카보네이트 및 실리콘 경질코팅 기재를 갖는 폴리카보네이트를 이소프로필 알콜로 세척했고 증착을 위해 사용전에 약 80℃에서 진공 건조시켰다.

이전과 같이 아르곤 플라즈마를 기재와 노즐-주입기사이에 삽입된 셔터로 이루었다. 산소를 노즐-주입기에 도입하여 산소/아르곤 플라즈마를 제조했다. 셔터를 수축시켰고 HMDSO 또는 D4와 같은 실록산을 산소의 하부로 도입하여 약 3 내지 30초 범위의 시간동안 증착을 시작하기전에 기재를 짧은 시간(0 내지 30초)동안 산소/아르곤 플라즈마에 노출시켰다. 분당 10 내지 30마이크론의 증착 속도는 전형적이고 폴리카보네이트 기재에 열 손상이 없다. 10 mil 정도의 얇은 폴리카보네이트 막을 코팅했다. 코팅층은 폴리카보네이트의 내마멸성을 크게 증가시켰고, 바퀴당 500 g의 부하를 갖는 한쌍의 CS10F 바퀴에 의해 1,000 사이클의 테이퍼 마멸후 약 2 % 미만의 헤이즈의 증가를 나타냈다.

증착된 다른 코팅층은 산화 아연, 산화 티탄 및 다이아몬드-같은 탄소를 포함한다. 산화 티탄 및 산화 아연 코팅층은 UV-여과능을 나타냈다. 다이아몬드-같은 탄소 코팅층은 300 내지 400V/ μm 범위의 파열 강도를 갖는 우수한 유전성을 나타냈다.

폴리카보네이트 표면 상의 투명한 산화 티탄 코팅층을 플라즈마 아크 증착에 의해 저온에서 제조했다. 산소 및 티탄 이소프로폭사이드를 순차 아크에 의해 아르곤 플라즈마내로 주입하면서 코팅층을 전형적으로 감압하에서 분당 약 0.2마이크론의 속도로 증착시켰다.

투명한 산화 티탄 코팅층을 UV 여과를 위해 UV-민감성 플라스틱 상의 광학 렌즈 및 광학 용도에서 IR 반사를 위해 스택(stack) 코팅층 성분으로서 사용했다. 코팅층을 금속 유기 화학적 증기 증착(MOCVD), 반응성 스퍼터링(sputtering) 및 플라즈마-증강된 화학적 증기 증착(PECVD)에 의해 제조할 수 있다. MOCVD는 기재를 약 400℃로 가열시키는 것이 필요하고, 따라서 유리와 같은 고온 기재에만 사용될 수 있다. 반응성 스퍼터링 또는 PECVD는 저온에서 조작될 수 있으나, 증착 속도는 분당 약 0.01 내지 0.05마이크론이다.

본 발명의 방법은 기재 예를 들면 유리, 금속 및 플라스틱에 산화 금속 막 예를 들면 산화 티탄 및 산화 아연의 고속 증착을 제공한다.

산화 티탄 코팅층을 진공 챔버에서 아르곤 플라즈마 제트를 사용하고, 유기티탄 시약 및 산소를 플라즈마 제트내로 주입하고, 제트를 감압 환경에 놓인 기재로 향하게 함으로써 고속으로 저온에서 증착시켰다. 광학적으로 투명한 산화 티탄 코팅층을 미세균열없이 수득했다. 코팅층의 UV-여과능이 나타났다.

이전에 기술된 실린더형 구멍을 갖는 벽-안정화된 플라즈마 아크를 사용했다. 스텐레스 강 노즐-주입기는 기체/증기를 아르곤 플라즈마 제트내로 주입하기위한 각각 8 내지 16개의 구멍을 갖는 2개의 샤워어-고리 기체 분사기를 가졌다. 수축 셔터를 사용하여 기재의 플라즈마에의 노출을 조절했다. 아르곤 플라즈마를 기재와 노즐-주입기사이에 삽입된 셔터로 이루었다. 산소를 노즐-주입기에 도입하여 산소/아르곤 플라즈마를 제조했다. 셔터를 수축시켰고 티탄 이소프로폭사이드를 산소의 하부로 도입하여 약 1 내지 2분 범위의 시간동안 산화 티탄 증착을 시작하기전에 기재를 짧은 시간, 일반적으로 약 30초 이하동안 산소/아르곤 플라즈마에 노출시켰다. 유리를 기재로 사용했지만, 본질적으로 유사한 코팅 조건을 플라스틱에 열 손상을 일으키지않고 폴리카보네이트 상의 코팅층 증착을 위해 사용할 수 있다. 하나의 예에서, 약 0.5 μm 두께의 산화 티탄 코팅층을 분당 약 0.23마이크론의 증착 속도로 제조했다. 코팅층은 투명했다. 이의 UV 여과능을 UV-가시광선 분광법에 의해 확인하였다. 코팅층은 온도 침지 시험에서 화학적으로 안정했다. 코팅층을 15일동안 65℃의 물에 침지시킨후 헤이즈 증가는 관찰되지 않았다.

산화 아연 코팅층을 시약으로 디에틸 아연 및 산소를 사용하여 유리, 석영 및 폴리카보네이트 기재에 증착시켰다. 생성된 코팅층의 UV 여과능이 나타났다.

직경 0.7 m, 길이 1 m의 실린더형 진공 챔버를 수평으로 향하게 한다. 한 단부에 챔버 내부로의 접근을 위한 0.7 m의 진동-개방 문이 있다. 아크 발생기를 챔버의 문 외부의 중심에 탑재하고 전력 공급 및 개시기에 의해 전기적으로 지지한다. 노즐-주입기를 챔버 내부로부터 아크에 접착하고, 여러 주입로를 사용하여 증기 및 기체 이동 및 노즐-주입기를 지지하기위한 전기 가열을 위한 문을 통과한다. 증기 라인 및 노즐-주입기를 가열 테이프에 의해 약 150℃로 유지시켜 증기 응축을 피한다. 온도 조절을 위해 강제 액체 순환되는 수직 구리 기재단은 바퀴위에 있고 작업 거리 조절을 위해 레일을 따라 이동할 수 있다. 올리브덴 셔터를 노즐-주입기와 기재단사이에 위치시켰다. 이것을 삽입 및 수축을 위한 이동성(직선 이동) 주입로에 탑재한다. 챔버의 다른 단부에서 스로틀링(throttling) 게이트 밸브로 이끄는 12 플랜지(flange)가 있고 펌프부는 기계 진공 펌프에 의해 지지된 일련의 2개의 루츠(Roots) 송풍기로 구성된다.

4 x 4, 1/8 두께의 폴리카보네이트 시이트를 기재로 사용했다. 사용되는 다른 기재는 유리 슬라이드, 규소 웨이퍼, 폴리카보네이트 시이트 및 막, 폴리이미드 막, 흑연 시이트, 탄소강 쿠파 및 에폭시-코팅된 유리를 포함한다. 먼저 임의의 차폐막을 제거하고 이소프로필 알콜로 2번 기재를 세척하여 접착제의 임의의 잔류물을 제거하고 80℃ 진공에서 소분하여 기재를 제조할 수 있다. 이어서 이것을 진공 오븐에서 빼내고 빨리 80℃ 또는 다른 미리 정해진 온도로 예열된 기재단에 탑재한다. 문을 닫고 챔버를 기계 펌프의 거친 밸브를 개방함으로써 밀로 펌핑된다. 부분 진공(10 torr)에 도달하면, 게이트 밸브를 개방하고 루츠 송풍기를 켜서 전체 펌핑을 이룬다.

셔터를 삼입하면, 아르곤의 유동으로 아크를 점화시킨다. 이어서 산소를 노즐-주입기를 통해 도입하여 산소/아르곤 플라즈마를 제조한다. 셔터를 수축시키고 기재를 전처리를 위해 전형적으로 0 내지 10초의 기간동안 산소/아르곤 플라즈마에 노출시킨다. 이후, 규소 시약을 산소 주입기로부터 하부의 주입기내로 도입하여 증착을 시작한다. 증착을 증착 속도 및 표적 코팅층 두께에 따라 수 초 내지 수 분동안 지속되고, 규소 시약을 차단함으로써 종료된다. 아크를 끄기전에 코팅층을 전형적으로 0 내지 10초의 기간동안 산소/아르곤 플라즈마에 의해 후처리한다. 전형적인 조작 조건 및 상응하는 증착 결과는 표 7에 나타난다.

부분적으로 바람직한 규소 시약은 본원에서 D4로 표기된 옥타메틸사이클로테트라실록산이다. 이 전구체로부터 제조된 코팅층은 UV 안정성이 매우 개선되었다. 여러 파장에서의 코팅층의 낮은 흡수도는 상승된 기후 시험에서 우수한 성능과 잘 상관된다. TMDSO와 같은 다른 유기규소 시약을 이용하여 내마멸성은 일반적으로 1000시간의 노출후 감소된다. 다음의 표 5 및 6을 참조할 수 있다.

[표 5]

5μm 두께의 D4 및 TMDSO 코팅층의 UV 흡수도

파장(nm)	D4 코팅 G339	TMDSO 코팅 G168
300(UVB)	0.012	0.057
325	0.012	0.040
350(UVA)	0.007	0.031

G339는 0.04 torr에서 증착됨; G168은 0.21 torr에서 증착됨.

[표 6]

QUVB 전과 후의 D4 및 TMDSO 코팅층의 테이퍼 내마멸성

코팅	두께(μ)	전구체	증착 압력 (torr)	QUVB(시간)	각각 500 g, 1,000사이클에서 Δ헤이즈
G265-6	1.3	TMDSO	0.11	0	3.7 %
G265-3	1.3	TMDSO	0.11	1,200	6.8 %
G297	2.0	D4	0.03	0	1.6 %
G310-1	1.9	D4	0.04	1,000	1.4 %

모든 코팅을 규소 경질코팅 표면으로 폴리카보네이트 기재에 증착시켰다.

다른 예(G295, G296)에서, 샘플의 이소프로필 알콜 세척 및 진공 소분을 생략했고 실온에서 증착시켰다. 코팅층의 증착 속도 또는 내마멸성의 손실을 관찰하지 못했다(G297에 대해).

화학 반응은 증착 공정동안 일어난다. 가능한 반응은 산화 및 중합화를 포함한다. 산화 반응은 플라즈마 중의 산소의 존재에 의해 강화된다. 주입물에서 산소 대 실록산의 비가 증가하면, 증착된 코팅층은 X선 광전자 분광법에 의해 측정된 것과 같이 증가된 산소 함량 및 감소된 탄소 함량을 나타냈다. 특정한 산소 대 실록산의 비 이상으로 전체 무기 산화물 코팅층을 수득했다. 약 5:1의 산소 대 HMDSO의 비의 경우 산화 규소의 본질적으로 탄소-없는 코팅층을 제조했다.

실록산의 중합화는 산소 부재하에서 실록산만으로부터 투명한 접착성 코팅층을 형성할 수 있는 경쟁성 화학 반응이다. 플라즈마의 도움을 받는 중합화는 또한 PECVD 문헌에 잘 나타난다. 그러나, 산소의 존재하에서 산화는 산화 규소의 형성 및 실록산의 소비에서 우세한 반응이다.

화학 반응은 기재상에서 일어난다고 믿어지나 또한 반응이 기재의 표면에서 계속되는 것이 가능하다. 화학 반응은 반응물의 충돌을 필요로 한다. 따라서, 압력이 높아지면 반응 가능성도 높아진다. 주 전이가 아크 및 노즐-주입기에서 일어나면 플라즈마 채널을 따른 압력은 아르곤 입구의 200 torr 이상에서 챔버의 0.03 torr 이하로 떨어진다. 따라서 반응 대역은 주로 실록산의 주입점으로부터 하부인 노즐-주입기이다. 기재 표면은 중의 충돌이 일어나는 또다른 장소이다.

아르곤 플라즈마는 산소 및 실록산의 활성화에 기여한다. 아크는 이의 높은 플라즈마 밀도 및 이온화 효율로 공지되어 있고, 일반적으로 국소 열역학 평형에 근접한 열 플라즈마로 일컬어진다.

[표 7a]

경질코팅층을 갖는 폴리카보네이트 상의 전형적인 내마멸성 코팅층

실행 번호	G95	G202	G265	G255	G297
장치					
아크 ^a	8C(4mm)	8C(4mm)	3D(3.4,5mm)	3D(3.4,5mm)	1D(2-5mm)
노즐-주입기 ^b	25° 2단계	25° 4원추형	40° 4원추형	40° 4원추형	40° 4트롬본형
작동 조건					
작업 거리 ^c (cm)	38	25.5	23	25.5	25.5
기재 온도(℃)	25	80	80	80	80
아크 전류(A)	61	60	61	60	60

아크 전압(V)	77	77	42	42	30
압력(torr)	0.17	0.16	0.11	0.14	0.03
사용된 실록산	HMDSO	TMDSO	TMDSO	D4	D4
유동 속도 (ℓ/분)	2/0.62 /0.12	1.5/0.8/0.18	1/0.4/0.14	1/0.8 /(80℃)	1.5/0.8 /(80℃)
Ar/O ₂ /실록산 ^d					
결과					
증착 속도 ^e (μm/분)	8	12	8	21	14
코팅 면적 (직경 cm)	10	10	40	40	40
두께 ^e (μm)	1.4	2.0	1.3	1.8	2.0

[표 7b]

실행 번호	G95	G202	G265	G255	G297
코팅 성능					
1,000 테이버 사이클(CS-10F)에서 △헤이즈	3.5	2.9	3.7	3.9	1.6
수침지(65℃, 10일)	-	합격	합격	합격	합격
열 사이클링	-	합격	합격	합격	합격

^a 8C(4 mm)는 4 mm의 실린더형 아크 채널을 갖는 8-판 아크이다. 3D(3,4,5 mm)는 3,4 및 5 mm에서 단계별 팽창 채널을 갖는 3-판 아크이다. 1D(2-5 mm)는 직경 2 mm 내지 5 mm로 팽창한 발산 아크 채널을 갖는 1-판 아크이다.

^b 노즐-주입기는 2개의 샤워어 주입 고리를 갖는 본체, 산소 슬릿 주입기를 갖거나 또는 갖지않는 양극에 대한 어댑터, 및 기재로 팽창된 연장부로 구성될수 있다. 25° 2단계는 4에서 11 mm로 팽창된 양극 어댑터 후의 직경 11 mm의 실린더형 영역 및 25°에서 팽창하는 본체를 갖는 노즐-주입기이다. 25° 4 원추형은 산소 주입부를 갖는 양극 어댑터 및 4 길이의 원추형 연장부를 갖는 총 25°의 전체 각으로 팽창하는 노즐-주입기이다. 40°-4인치 원추형은 산소 주입부를 갖는 양극 어댑터 및 4인치 길이의 원추형 연장부를 갖는, 총 40°로 팽창하는 노즐-주입기이다. 40°-4인치 트롬본형은 연장부가 트롬본으로부터 절단된 4인치부를 사용하여 보다 외부로 나오는 것을 제외하고는 40°-4 원추형과 유사한 노즐-주입기이다.

^c 작업 거리는 양극에서 기재까지의 거리이다.

^d D4 유동 속도는 측정되지 않았으나 액체 온도를 80℃로 일정하게 유지시킴으로써 조절되었다.

^e 중심에서 평균 직경 10 cm.

발명의 효과

본 발명은 고속으로 아크 플라즈마 증착에 의해 접착성 산화 금속계 보호 코팅층을 유리, 금속 및 플라스틱 기재에 증착시키는 방법을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

아크 플라즈마 발생기에 플라즈마 기체를 통과시키는 단계, 플라즈마가 플라즈마 발생기를 나올때 산소 및 반응성 기체를 플라즈마내로 주입하는 단계, 플라즈마 내에서 형성된 활성 종들이 기재의 표면과 접촉하도록 상기 산소 및 반응성 기체를 함유하는 플라즈마를 진공 챔버에서 플라즈마 락의 축 상에 위치한 기재를 향해 배향시키는 단계를 포함하는, 산화 금속계 내마열성 코팅층을 플라스틱 기재 상으로 플라즈마 증착시킴으로써 내마열성 제품을 제조하는 방법.

청구항 2.

직류 아크 플라즈마 발생기에 의해 산소-함유 플라즈마를 형성시키는 단계, 반응물 기체를 상기 플라즈마 발생기의 외부에서 플라즈마내로 주입하는 단계, 플라즈마 발생기로부터 진공 챔버내로 연장되는 발산 노즐-주입기에 의해 진공 챔버에 위치한 기재를 향해 플라즈마를 진공 챔버 내로 배향시키고, 이에 의해 산소 및 반응물 기체로부터 플라즈마에 의해 형성된 반응성 종들이 접착성 코팅층을 형성하기에 충분한 시간동안 기재의 표면과 접촉하게하는 단계를 포함하는, 플라즈마 증착에 의해 접착 코팅층을 기재의 표면 상으로 증착시키는 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

접착 코팅층이 산화 금속인 방법.

청구항 4.

제 2 항에 있어서,

산화 금속이 산화 규소, 산화 티탄 또는 산화 아연인 방법.

청구항 5.

제 2 항에 있어서,

반응물 기체가 유기규소인 방법.

청구항 6.

제 2 항에 있어서,

반응물 기체가 테트라메틸디실록산, 헥사메틸디실록산, 테트라에틸 오르토실리케이트, 헥사메틸디실란, 옥타메틸사이클로테트라실록산 및 테트라메틸사이클로테트라실록산으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 7.

제 2 항에 있어서,

플라즈마 발생기가 하나 이상의 전기적으로 분리된 판을 갖는 순차적인 아크 플라즈마 토치인 방법.

청구항 8.

제 2 항에 있어서,

접착 코팅층이 규소, 산소, 탄소 및 수소를 함유한 산화 규소계 조성물인 내마멸성 코팅층인 방법.

청구항 9.

제 2 항에 있어서,

접착 코팅층이 산화 아연, 이산화 티탄 및 이의 혼합물로 필수적으로 구성된 자외선 복사 흡수 코팅층인 방법.

청구항 10.

제 2 항에 있어서,

기재가 유리, 열가소성 수지 또는 폴리카보네이트인 방법.

청구항 11.

제 1 항에 있어서,

플라즈마 기체를 하나 이상의 음극 및 하나 이상의 양극을 갖는 아크 플라즈마 발생기에 통과시키는 단계, 산소 및 반응성 유기규소 기체를 플라즈마 발생기에서 음극의 하부 또는 양극에서 플라즈마내로 주입하는 단계, 플라즈마 중에 형성된 활성 종들이 기재의 표면과 접촉하도록 플라즈마를 진공 챔버에 위치한 기재를 향해 배향시키는 단계를 포함하는, 이산화 규소계 내마멸성 코팅층을 플라스틱 기재 상

으로 플라즈마 증착시킴으로써 내마멸성 제품을 제조하는 방법.